



Hervorgehoben sei, dass das hier vorliegende C—C-Verknüpfungsprodukt aus I und II nach Umsetzung mit Maleinsäureanhydrid (MSA) unmittelbar Sorbinsäure (III) in 40%iger Ausbeute liefert.

Diese Reaktionsfolge stellt die erste Metall-induzierte Synthese einer Carbonsäure aus CO₂ und einem 1,3-Dien unter Erhalt des Diensystems* dar, was formal einer Insertion des CO₂ in eine vinyliche C—H-Bindung entspricht (Gl. 1).

Da III im Zuge einer reduktiven Eliminierung und intramolekularer H-Übertragung nur aus IVa und nicht aus IVb bzw. IVc entstehen kann, ist die Beeinflussung der Isomerenverteilung zu Gunsten von IVa (Temperatur, Solvens, Ligand und *cis/trans*-Verhältnis von I), ebenso die Ausdehnung dieses Reaktionsprinzips auf andere Diene, sowie eine mögliche katalytische Reaktionsführung, Gegenstand weiterer Untersuchungen.

Butadien liefert unter vergleichbaren Bedingungen die entsprechende 2,4-Pentadiensäure (ca. 30%) [3].

Arbeitsvorschrift

Darstellung von IV; Lig = DCPE. Eine Suspension von 2.0 g (7.3 mmol) (COD)₂Ni, 3.1 g (7.3 mmol) DCPE und 3.7 ml (36.8 mmol) Piperlylen (*cis/trans* ≈ 33/67) in 50 ml THF wird bei -78°C mit CO₂ gesättigt, unter CO₂-Atmosphäre (1 bar) auf Raumtemperatur erwärmt und 48 Stunden gerührt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels im Ölpumpenvakuum bis auf ca. 10 ml und Zugabe von 50 ml Pentan wird IV abfiltriert (diamagnetisches, oranges Pulver), mit Pentan gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Erhalten: 3.0 g (5.1 mmol; 70%) IV; Fp. 123°C (Zers.). Analyse: Gef.: C, 65.01; H, 9.69; Ni, 9.54; P, 10.06. C₃₂H₅₆NiO₂P₂ (593.5) ber.: C, 64.76; H, 9.51; Ni, 9.89; P, 10.44%. IR (KBr): ν(CO) 1605 cm⁻¹.

Herstellung von III aus IV; Lig = DCPE. 2.0 g (3.4 mmol) IV werden in 40 ml THF mit 0.67 g (6.8 mmol) Maleinsäureanhydrid versetzt und unter Rückfluss 24 Stunden erhitzt, das Lösungsmittel wird anschliessend abgedampft und der Rückstand sublimiert (120°C, 10⁻⁴ bar). Erhalten: 152 mg (1.4 mmol; 40%) III. IR-Spektrum identisch mit Lit. 4.

Veresterung von IV; Lig = DCPE. 2.0 g (3.4 mmol) IV werden bei -78°C mit 10 ml einer 10 M methanolischen HCl-Lösung versetzt, auf 20°C erwärmt, ca. 16 h gerührt, nach Zugabe von 20 ml Wasser ausgeethert, mit ges. NaHCO₃-Lösung geschüttelt, mit Wasser neutral gewaschen, über MgSO₄ getrocknet, eingengt und das entstandene Estergemisch durch GC-MS-Kopplung charakterisiert. MS (70 eV): aus GC-MS-Kopplung, Säule: PS 3435,

*Das hier vorgestellte neuartige Syntheseprinzip lässt sich auch dann realisieren, wenn 1,3-Diene mit Kohlenmonoxid und sek.-Aminen an Ni^{II}-Komplexen umgesetzt werden [5].

Länge: 35 m, Temp. 60–260°C, Trägergas: He (0.55 bar); Substanzpeak 1 und 2: zwei verschiedene 2-Methylpentensäuremethylester; (Hydrierung ergibt 2-Methylpentensäuremethylester); Substanzpeak 3: 3-Hexensäuremethylester (Vergleich mit Referenzsubstanz).

Literatur

- 1 G. Burkhart und H. Hoberg, *Angew. Chem.*, 94 (1982) 75; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 21 (1982) 76; *Angew. Chem. Suppl.*, (1982) 147; H. Hoberg, D. Schaefer und G. Burkhart, *J. Organomet. Chem.*, 228 (1982) C21; H. Hoberg und D. Schaefer, *ibid.*, 236 (1982) C28; H. Hoberg und D. Schaefer, *ibid.*, 238 (1982) 383; H. Hoberg und D. Schaefer, *ibid.*, 251 (1983) C51.
- 2 D. Walther und E. Dinjus, *Z. Chem.*, 22 (1982) 228.
- 3 H. Hoberg und B.W. Oster, in Vorbereitung.
- 4 Sadtler Standard Infrared Grating Spectra 8305 K.
- 5 J. Riegel und H. Hoberg, in Vorbereitung.